

Imanari et al  
Filed 3/22/04  
Q 80464

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 2 4 日

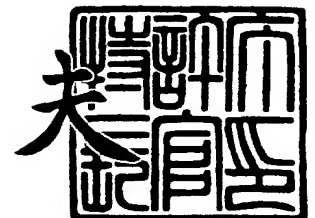
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 7 9 8 6 2  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 0 7 9 8 6 2 ]

出 願 人  
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

2 0 0 4 年 2 月 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 5 0 4 2



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155631

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/59  
H01J 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 今成 裕一郎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 宮崎 進

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蛍光体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

S i 元素および／または G e 元素を含有する蛍光物質を、酸と接触させ固液分離後、乾燥させることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 2】

S i 元素および／または G e 元素を含有する蛍光物質を、酸と接触させ固液分離後、乾燥させることを特徴とする蛍光物質の輝度向上方法。

【請求項 3】

酸の水素イオン濃度が  $0.001 \text{ mol/l}$  以上である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

酸が、塩酸、硝酸および硫酸からなる群より選ばれる 1 つ以上である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

S i 元素および／または G e 元素を含有する蛍光物質が、C a、S r および B a からなる群より選ばれる 1 種以上の元素と、M g および Z n からなる群より選ばれる 1 種以上の元素と、S i および G e からなる群より選ばれる 1 種以上の元素とを含有する化合物に、付活剤として E u および M n からなる群より選ばれる 1 種以上の元素が含有されてなる蛍光物質であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

S i 元素および／または G e 元素を含有する蛍光物質が、式  $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2M^3O_2$  (式中の  $M^1$  は C a、S r、および B a からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^2$  は M g および Z n からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^3$  は S i および G e からなる群より選ばれる 1 種以上である。m は  $0.5$  以上  $3.5$  以下の範囲であり、n は  $0.5$  以上  $2.5$  以下の範囲である。) で表される化合物に付活剤として E u および M n からなる群より選ばれる 1 種以上の元素が含有

されてなる蛍光物質であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

蛍光体が真空紫外線励起発光素子用の蛍光体である請求項 1～6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかの方法により得られることを特徴とする蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は蛍光体の製造方法および蛍光物質の輝度向上方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

蛍光体は、プラズマディスプレイパネル（以下「PDP」とする。）および希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子、CRTなどの電子線励起発光素子、3波長型蛍光ランプなどの紫外線励起発光素子、X線撮像装置などのX線励起発光素子などに用いられている。

【0003】

例えば、真空紫外線によって励起して発光させる蛍光体は、従来から、アルミン酸塩蛍光体の  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  が青色蛍光体として、ケイ酸塩蛍光体の  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  が緑色蛍光体として、ホウ酸塩蛍光体の  $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$  が赤色蛍光体として実用化されており、PDPや希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子に用いられている。そして、いずれの蛍光体も、対応する金属元素（ホウ素を含む。）の化合物の混合物を焼成する方法で製造されている。

【0004】

蛍光体には、高い輝度を示すことが求められており、高い輝度を示す蛍光体の製造方法として、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$  について、それぞれの蛍光体に対応する金属元素の化合物の混合

物を焼成して合成された蛍光物質を、粉碎および分級（篩い分け）して蛍光体とする製造方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）が、十分ではなかった。

#### 【0005】

実用化されている前記の蛍光体より高い輝度を示す真空紫外線励起発光素子用の青色蛍光体として、本発明者らはケイ酸塩蛍光体の  $\text{Ca}_{0.9215}\text{Sr}_{0.0485}\text{Eu}_{0.03}\text{MgSi}_2\text{O}_6$  を既に提案している。しかし、その製造方法としては、対応する金属の化合物の混合物において、元素のモル比が所定のモル比（ $\text{Ca}:\text{Sr}:\text{Eu}:\text{Mg}:\text{Si}$  が  $0.9215:0.0485:0.03:1:2$ ）とした混合物を焼成することによる製造方法が提案されているが（特許文献2参照）、必ずしも十分満足し得るものではなかった。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開2000-230173号公報

##### 【特許文献2】

特開2002-332481号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高い輝度を示す蛍光体の製造方法を提供することにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、 $\text{Si}$  元素および／または  $\text{Ge}$  元素を含有する蛍光体の輝度をさらに上げることができる該蛍光体の製造方法について鋭意研究を重ねた結果、 $\text{Si}$  元素および／または  $\text{Ge}$  元素を含有する蛍光物質を得た後、該蛍光物質に対して該蛍光物質を酸と接触させ固液分離後、乾燥させるという処理を行って得られた蛍光体が、理由は明らかではないが、酸と接触させる前の蛍光物質よりさらに高い輝度で発光することを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0009】

すなわち、本発明は、S i 元素および／またはG e 元素を含有する蛍光物質を、酸と接触させ固液分離後、乾燥させることを特徴とする蛍光体の製造方法を提供する。また本発明は、S i 元素および／またはG e 元素を含有する蛍光物質を、酸と接触させ固液分離後、乾燥させることを特徴とする蛍光物質の輝度向上方法を提供する。さらに本発明は、S i 元素および／またはG e 元素を含有する蛍光物質が、C a、S r およびB a からなる群より選ばれる1種以上の元素と、M g およびZ n からなる群より選ばれる1種以上の元素と、S i およびG e からなる群より選ばれる1種以上の元素とを含有する化合物に、付活剤としてE u およびM n からなる群より選ばれる1種以上の元素が含有されてなる蛍光物質であることを特徴とする前記いずれかに記載の方法を提供する。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳しく説明する。

本発明の方法に用いられる蛍光物質は、S i 元素および／またはG e 元素を含有する蛍光物質である。より好ましいものとして、アルカリ土類元素の中でもC a、S r およびB a からなる群より選ばれる1種以上の元素と、M g およびZ n からなる群より選ばれる1種以上の元素と、S i およびG e からなる群より選ばれる1種以上の元素とを含有するケイ酸塩および／またはゲルマン酸塩化合物に付活剤としてE u およびM n からなる群より選ばれる1種以上の元素が含有されてなる蛍光物質が挙げられる。さらに好ましいものとして、式 $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2M^3O_2$  (式中の $M^1$ はC a、S r、およびB a からなる群より選ばれる1種以上であり、 $M^2$ はM g およびZ n からなる群より選ばれる1種以上であり、 $M^3$ はS i およびG e からなる群より選ばれる1種以上である。mは0.5以上3.5以下の範囲であり、nは0.5以上2.5以下の範囲である。) で表される化合物に付活剤としてE u およびM n からなる群より選ばれる1種以上の元素が含有されてなる蛍光物質が好ましい。

#### 【0011】

ここで、本発明の方法において用いる蛍光物質は、次のようにして製造することができ、これらに限定されるものではない。焼成により、S i 元素および

／またはGe元素を含有する蛍光物質となる金属化合物混合物を焼成することにより製造することができる。すなわち、これらの金属元素を含有する化合物を所定の組成となるように秤量して混合し、焼成することにより蛍光物質を製造することができる。例えば、好ましい蛍光物質の一つである式 $\text{Ca}_{0.9215}\text{Sr}_{0.0485}\text{Eu}_{0.03}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表さる化合物からなる蛍光物質は、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ を $\text{Ca}:\text{Sr}:\text{Eu}:\text{Mg}:\text{Si}$ のモル比が $0.9215:0.0485:0.03:1:2$ となるよう秤量して混合した後、焼成することにより製造することができる。

#### 【0012】

得られた蛍光物質を、本発明の方法においては、酸と接触させる。本発明の方法で用いられる酸としては、酢酸やシュウ酸などの有機酸、さらには塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸を用いることができ、塩酸、硝酸、硫酸が好ましく、中でも塩酸がさらに好ましい。酸の水素イオン濃度は $0.001\text{mol/l}$ （「l」はリットル）以上が好ましい。水素イオン濃度が $0.001\text{mol/l}$ 未満の酸や水に接触させても、高い輝度を示す蛍光体は得られないおそれがある。酸の水素イオン濃度のより好ましい範囲は $0.01\text{mol/l}$ 以上 $5\text{mol/l}$ 以下の範囲であり、さらに好ましい範囲は $0.1\text{mol/l}$ 以上 $2\text{mol/l}$ 以下の範囲である。

#### 【0013】

ここで、本発明の製造方法における蛍光物質と酸との接触方法は特に限定されるものではなく、例えば、所定の水素イオン濃度の酸に蛍光物質を浸漬させてもよく、そのときに攪拌してもよく、また、蛍光物質と酸とを湿式ボールミルにより混合してもよい。好ましい方法の一つとして、蛍光物質を酸に浸漬して攪拌する方法が挙げられる。酸の温度は室温（ $25^\circ\text{C}$ 付近）でもよいが、 $30^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 程度に加熱してもよい。

#### 【0014】

また、蛍光物質と酸とを接触させる時間は特に限定されないが、通常は10分～10時間程度である。

#### 【0015】



ここで、蛍光物質と酸とを接触させるときの蛍光物質の接触面積を増やすために、酸と接触させる前に工業的に通常用いられているボールミル、振動ミル、ロールミル、ジェットミルなどの粉碎機を用いて粉碎して比表面積を大きくすることもできる。また、粉末の比表面積を一定範囲とするために、工業的に通常用いられている沈降槽、ハイドロサイクロン、遠心分離機などの湿式分級機；サイクロン、エアセパレータ、ターボクラシファイアー（商品名、日清製粉株式会社製）などの乾式分級機を用いて分級することもできる。

#### 【0016】

以上のように所定の水素イオン濃度の酸と接触させた蛍光物質を固液分離により取り出した後、乾燥することによって真空紫外線、紫外線、X線、電子線などで励起された時、高い輝度で発光する蛍光体を得られる。Si元素および／またはGe元素を含有する蛍光物質を所定の水素イオン濃度の酸と接触させると、接触の前より輝度が上がる理由は明らかではないが、蛍光物質の粒子表面に存在する不純物化合物の除去、発光に寄与しない付活剤の除去、結晶の歪部分の溶解除去などが考えられる。

#### 【0017】

固液分離はろ過、吸引ろ過、加圧ろ過、遠心分離、デカンテーションなどの工業的に通常用いられる方法により行うことができる。乾燥は、真空乾燥機、熱風加熱乾燥機、コンカルドライヤー、ロータリーエバポレータなどの工業的に通常用いられる装置により行うことができる。

なお、本発明の方法により得られる蛍光体を、さらに粉碎および／または分級してもよい。

#### 【0018】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

発光輝度の測定は蛍光体を真空槽内に設置し、 $6.7 \text{ Pa}$  ( $5 \times 10^{-2} \text{ torr}$ ) 以下の真空に保持し、エキシマ146 nmランプ（ウシオ電機株式会社製H0012型）を用いて真空紫外線を照射することにより発光させて行った。

## 【0019】

## 実施例 1

$\text{Ca}_{0.9215}\text{Sr}_{0.0485}\text{Eu}_{0.03}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表さる化合物からなる蛍光物質を製造するにあたり、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ 、宇部マテリアルズ株式会社製、純度 99.9%) と炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ 、堺化学工業株式会社製、99.9%) と塩基性炭酸マグネシウム ( $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、協和化学工業株式会社製、純度 99%以上) と二酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ 、日本アエロジル工業株式会社製、純度 99.9%) と酸化ユーロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、信越越化学工業株式会社製、純度 99.99%) とをモル比で  $\text{Ca}:\text{Sr}:\text{Mg}:\text{Si}:\text{Eu}=0.9215:0.0485:1.0:2.0:0.03$  となるように秤量し、イソプロピルアルコールを溶媒に用いた湿式ボールミルにより 4 時間混合した。スラリー中の溶媒はエバポレーターで除去し、乾燥して得られた混合粉末をアルミナルツボを用いて、水素と窒素との混合ガス (水素を 2 体積%含有) の還元雰囲気中において、 $1200^\circ\text{C}$  で 2 時間保持して焼成し、その後室温まで徐冷した。

## 【0020】

得られた蛍光物質をジェットミル装置を用いて  $1\text{kg}/\text{cm}^2$  の圧力で粉砕 (軽度の粉砕) した。この蛍光物質を水素イオン濃度が  $1\text{mol}/\text{l}$  の塩酸に浸漬して接触させ、マグネチックスターラーにて 3 時間攪拌した後、吸引ろ過により固液分離を行い、次いで  $0.1\text{MPa}$  の圧力のもと  $100^\circ\text{C}$  で減圧乾燥を行った。得られた蛍光体は青色に発光し、酸と接触させる前の蛍光物質の発光輝度を 100 とすると、水素イオン濃度が  $1\text{mol}/\text{l}$  の塩酸と接触させて得られた蛍光体の発光輝度は 118 であった。

## 【0021】

## 実施例 2

接触させる塩酸の水素イオン濃度を  $0.1\text{mol}/\text{l}$  とした以外は、実施例 1 と同様にして実施した。酸と接触させる前の蛍光物質の発光輝度を 100 とすると、水素イオン濃度が  $0.1\text{mol}/\text{l}$  の塩酸と接触させて得られた蛍光体の発光輝度は 110 であった。

**【 0 0 2 2 】****実施例 3**

接触させる塩酸の水素イオン濃度を  $0.01 \text{ mol/l}$  とした以外は、実施例 1 と同様にして実施した。酸と接触させる前の蛍光物質の発光輝度を 100 とすると、水素イオン濃度が  $0.01 \text{ mol/l}$  の塩酸と接触させて得られた蛍光体の発光輝度は 102 であった。

**【 0 0 2 3 】****比較例 1**

接触させる水溶液を水素イオン濃度が  $10^{-7} \text{ mol/l}$  ( $\text{pH} = 7$ ) の水とした以外は、実施例 1 と同様に実施した。水と接触させる前の蛍光物質の発光輝度を 100 とすると、水と接触させて得られた蛍光体の発光輝度は 100 であった。水との接触による輝度向上の効果は全く確認されなかった。

**【 0 0 2 4 】****【発明の効果】**

本発明の製造方法により得られた蛍光体は、従来の蛍光体より高輝度であり、真空紫外線、紫外線、X線、電子線などを励起源として発光する素子用に好適であるので、工業的に極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

高い輝度を示す蛍光体の製造方法を提供する。

【解決手段】

S i 元素および／またはG e 元素を含有する蛍光物質を、酸と接触させ固液分離後、乾燥させる蛍光体の製造方法。S i 元素および／またはG e 元素を含有する蛍光物質を、酸と接触させ固液分離後、乾燥させる蛍光物質の輝度向上方法。S i 元素および／またはG e 元素を含有する蛍光物質が、C a、S r およびB a からなる群より選ばれる1種以上の元素と、M g およびZ n からなる群より選ばれる1種以上の元素と、S i およびG e からなる群より選ばれる1種以上の元素とを含有するケイ酸塩および／またはゲルマン酸塩化合物に、付活剤としてE u およびM n からなる群より選ばれる1種以上の元素が含有されてなる蛍光物質である前記いずれかに記載の方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 7 9 8 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名 住友化学工業株式会社